

METABOLITOS SECUNDARIOS DE *MUTISIA SPINOSA* RUIZ ET
PAVON (ASTERACEAE)

*SECONDARY METABOLITES OF MUTISIA SPINOSA RUIZ ET
PAVON (ASTERACEAE)*

M. Hoeneisen, R. Rodríguez y M. Silva*

RESUMEN

Con el fin de aportar mayor información a la situación quimiotaxonómica poco clara de la tribu Mutisieae (Asteraceae) se realizó un estudio de *Mutisia spinosa* Ruiz et Pavón. Se aisló cumarinas, flavonoides, ácidos ursólico y β -sitosterol.

ABSTRACT

With the purpose of getting more information on the not clear chemical taxonomic situation of the tribe Mutisieae (Asteraceae) *Mutisia spinosa* Ruiz et Pavón was studied. Coumarins, flavonoids, ursolic acid and β -sitosterol were isolated.

KEYWORDS *Mutisia*, Asteraceae, chemistry, taxonomy, Chile.

INTRODUCCION

La tribu Mutisieae se caracteriza por tener flores hermafroditas con corolas bilabiadas, anteras largamente caudadas en la base y estilos con ramas cortas y gruesas. Esta tribu comprende 89 géneros y aproximadamente 974 especies pertenecientes a cuatro subtribus: Barnadesiinae, Gochnatiinae, Mutisiinae y Nassauviinae (Cabrera 1977). Se han hecho estudios comparativos del capítulo, flores y frutos, anatomía de los géneros

leñosos y estructura del polen; no obstante, la literatura sobre la biología floral, la cariología y la composición química es muy escasa.

Sobre la base de análisis cladísticos de mutaciones del DNA en cloroplastos, Jansen y Palmer (1988) establecen que la subtribu Barnadesiinae es el grupo ancestral dentro de Asteraceae; la filogenia molecular también provee el respaldo estadístico para la morfología de tres de las cuatro subtribus reconocidas: Barnadesiinae, Mutisiinae y Nassauviinae, la cuarta subtribu, Gochnatiinae, comparte solamente con los caracteres más primitivos de la tribu.

Existe una información muy parcial sobre la química de la subtribu Mutisiinae (Bohlmann & Zdero 1979; Bohlmann, Zdero & Le Van 1979; Miyakado, Ohno & Yoshioka 1978; Zdero, Bohl-

* Departamento de Botánica, Facultad de Ciencias Biológicas y de Recursos Naturales, Universidad de Concepción, Casilla 2407, Concepción, Chile.

mann, King & Robinson 1966). Algunas de las especies estudiadas químicamente son *Brachyclados megalanthus*, *Chaptalia arechavaletae*, *Gerbera ambigua*, *Gerbera crocea*, *Gerbera krausii*, *Gerbera parva*, *Liebniitzia anandria*, *Mutisia acuminata*, *Mutisia coccinea*, *Mutisia homoeantha*, *Trichocline incana*, *Trichocline sinuata*.

De las pocas especies de la subtribu estudiada no es posible dar tendencias quimiotaxonómicas claras; sin embargo, se puede decir que las 5-metilcumarinas se encuentran bastante distribuidas especialmente en el género *Gerbera*.

La subtribu Mutisiinae es predominantemente americana y sólo una cantidad menor al 25% de las especies reconocidas para esta subtribu habitan fuera del continente americano.

El género *Mutisia* es exclusivamente sudamericano y está representado por 59 especies, distribuidas en los Andes de Colombia, al sur de Argentina y Chile, al sureste de Brasil, Paraguay, Uruguay y noreste de Argentina (Cabrera 1965). En el área andina la mayor concentración de especies se halla en Chile, con 22 taxa.

MATERIALES Y METODOS

La base del material para estudio morfológico se basó en la colección del Herbario del Departamento de Botánica de la Universidad de Concepción (CONC). Además, se recolectaron varias muestras frescas en diferentes lugares de Chile y éstas fueron sometidas a extracción con metanol y posteriormente con éter de petróleo y acetato de etilo. Los metabolitos secundarios se aislaron mediante cromatografía en columna y de placa fina y fueron posteriormente identificados mediante espectrometría de infrarrojo, masa y resonancia magnética nuclear de protones.

El estudio de los flavonoides de las distintas muestras se realizó con el extracto metanol acuoso al 85% de hojas y tallos de cada una. Se utilizó cromatografía bidimensional en papel (Whatman N° 3), desarrollándose primero con TBA (ter-butanol: ácido acético glacial: agua, 3:1:1) y posteriormente con ácido acético al 15% (HOAc 15%).

Hojas y tallos de *Mutisia spinosa* recolectados para fines fitoquímicos:

Muestra N° 1: Prov. Malleco. Parque Nacional Nahuelbuta, Cerro Anai, 15-I-1986, Rodríguez y Pacheco 1862 (CONC).

Muestra N° 2: Prov. Malleco. Camino de Angol al Parque Nacional Nahuelbuta, Los Lleules, 16-I-1986, Rodríguez y Pacheco 1906 (CONC).

Muestra N° 3: Prov. Malleco. Lonquimay, 29-I-1986, Pacheco y Pantoja 1100 (CONC).

Muestra N° 4: Prov. Valdivia. a 22,7 km E de Riñihue, 5-III-1985, Stuessy, Furlow, Ruiz y Bustos 7036 (CONC).

Muestra N° 5: Prov. Malleco. Camino de Victoria a Curacautín, 28-I-1986, Pacheco y Pantoja 1074 (CONC).

Muestra N° 6: Prov. Malleco. Camino de Victoria a Curacautín, 28-I-1986, Pacheco y Pantoja 1075 (CONC).

Muestra N° 7: Prov. Palena. 10,8 km E de Puerto Ramírez, 11-II-1985, Stuessy, Furlow, Ruiz y Bustos 7224 (CONC).

Muestra N° 8: Prov. Coihaique, 7,9 km E de Cisne Medio en el camino a La Tapera, 20-III-1985, Stuessy, Furlow, Ruiz y Bustos 7480 (CONC).

Las muestras 1-4 poseen hojas glabras y las muestras 5-8 poseen hojas albo-tomentosas en el envés.

RESULTADOS

Mutisia spinosa Ruiz et Pavón es una enredadera ramosa, con hojas alternas, sésiles, emarginadas en el ápice, generalmente con el borde provisto de uno o más dientes espinosos a cada lado cerca del ápice y entero el resto, pero a veces con dientes también cerca de la base, o bien dentado espinoso en todo el margen; nervadura central fuerte, prolongada en un largo zarcillo simple. Flores marginales de color rosa pálido, flores del disco amarillas.

Es una especie frecuente en los matorrales del sur de Chile y regiones limítrofes de Argentina, encontrándose desde la Provincia de Maule hasta la de Aisén. Dentro de este rango distribucional Cabrera (1965) reconoce *M. spinosa* R. et P. var. *pulchella* (Speg.) Cabr., que difiere de la var. *spinosa* por las hojas persistentemente albo-tomentosas en el envés.

Entre los numerosos ejemplares de herbario revisados, se pudo observar que el indumento que poseen las hojas varía desde densamente to-

mentosa a más o menos pilosa hasta glabra. Estas características se encuentran en ejemplares de distintos lugares en todo el rango distribucional de la especie, pudiendo haber individuos con los caracteres extremos en una misma localidad (Fig. 1). Por otro lado, Parra y Marticorena (1972) no señalan diferencias en las características de los granos de polen entre *Mutisia spinosa* var. *spinosa* y *M. spinosa* var. *pulchella*.

Los metabolitos secundarios aislados de *Mutisia spinosa* son dos cumarinas (hidrato de obliquina y otra), ácido ursólico, β -sitosterol y 4 flavonoides. Además se encontró variación en la cantidad e incluso la presencia y ausencia de hidrato de obliquina (Cumarina I) y Cumarina II en las diferentes muestras (Tabla I).

Cabe destacar que Zdero *et al.* (1986) aislaron de *Mutisia spinosa* monoterpenos,

5-metilcumarinas, 5-metilcromenos, cumaranos, parahidroxiacetofenonas y C 14 acetilénicos. La presencia de 5-metilcumarinas está de acuerdo con la tendencia de la subtribu Mutisiinae.

Con los antecedentes químicos, morfológicos y palinológicos hasta ahora conocidos, se puede decir que *Mutisia spinosa* Ruiz et Pavón es una sola entidad taxonómica, que presenta variaciones del indumento en toda su dispersión natural.

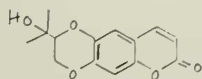
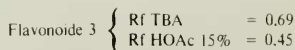
AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer a la Dirección de Investigación Universidad de Concepción, FONDECYT 91-0335 y Fundación Wolkswagen por el apoyo económico.

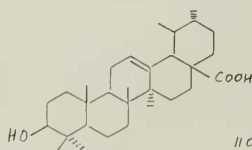
Tabla I. Metabolitos secundarios en las distintas muestras de *Mutisia spinosa*

Muestra N°	Ac. ursólico	β -sitosterol	Cumarina I	Cumarina II	Flavonoides			
					1	2	3	4
1	++	++	—	++	++	++	—	—
2	++	++	—	—	++	++	++	—
3	++	++	—	—	++	—	++	—
4	++	++	++	+	—	—	—	—
5	++	++	++	—	++	++	++	++
6	++	++	++	—	++	++	++	++
7	++	++	++	+	—	—	—	—
8	++	++	++	+	++	++	—	++

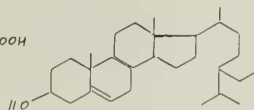
(++ presente; + sólo trazos; — ausente)



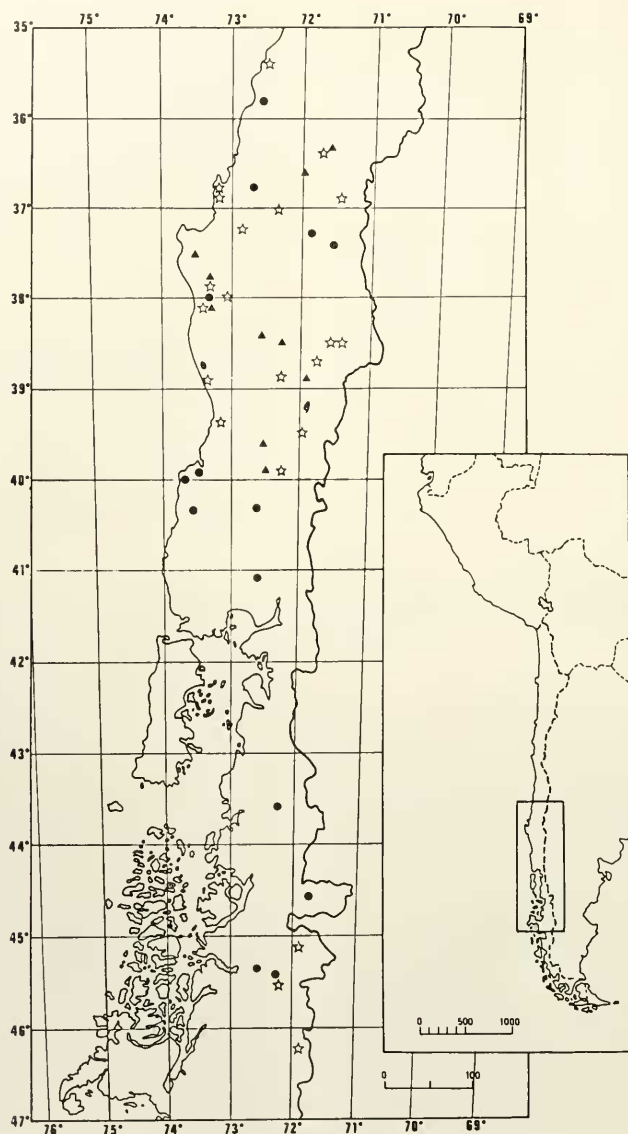
Hidrato de obliquina



ácido ursólico



β -sitosterol



Distribución de *Mutisia spinosa* Ruiz et Pavón en Chile. ☆ Poblaciones con hojas glabras; Δ poblaciones con hojas más o menos pilosas; ● poblaciones con hojas densamente tomentosas.

MATERIALES ESTUDIADOS ADICIONALES

VII REGIÓN: Camino de Constitución a San Javier, km 5, 11-1-1964. Marticorena y Matthei 490 (CONC); Camino entre Pelluhue y Cauquenes, km. 7. 9-V-1971. Weldt y Rodríguez 1196/491 (CONC); Colonia Dignidad, estero Lavadero, 300 m. 21-1-1977. Oehrens (CONC); Bullileo (Cord. Parral). 1-1975. Villagrán (CONC).

VIII REGIÓN: Atacalco, 10-1-1936. Pfister (CONC); Camino a Termas de Chillán, Aserradero. 4-11-1936. Pfister (CONC); Chiguayante, faldeos del Manquimávida. 30-1-1946. Junge (CONC); Concepción, Cerro Bella Vista. 1-11-1935. Junge (CONC); Arauco, cerros Fundo Raqui. 24-XII-1949. Ricardi (CONC); Yungay, Fundo El Lavado. 6-11-1951. Ricardi (CONC); El Abanico 800 m. 17-11-1951. Pfister (CONC); Rafael, Fundo Rucamachi. 10-1-1952. Torres (CONC); Cerro Cayumanqui. 13-X-1956. Behn (CONC); Yungay, Fundo Baquedano. 4-11-1957. Artigas (CONC); Penco-Las Pataguas. 8-11-1957. Mancinelli (CONC); Contulmo, Palo Botado. 24-XII-1918. Behn (CONC); Quebrada del río Tringol. 11-11-1972. Quezada, Rodríguez y Weldt 1 (CONC); Trongol Bajo, 175 m. 29-1-1977. Riquelme 25 (CONC); Entre Tirúa y Quidico, Llibilao. 6-1-1977. Marticorena, Quezada y Rodríguez 1156 (CONC); Cordillera de Nahuelbuta, Alto Los Cóndores, 700 m. 13-XII-1983. Matthei y Quezada 59 (CONC); Cordillera de Nahuelbuta, Reserva Forestal Pino Huacho, 800 m. 5-1-1978. Oehrens (CONC); Salto del Trubunleo, 23-1-1969. Ricardi y Marticorena 5795/1956 (CONC).

IX REGIÓN: Toltén, Entreríos. III-1935. Friedrich (CONC); Camino de Quilquico a Laguna Malleco. 17-1-1944. Pfister (CONC); Termas de Palguín. 11-1-1953. Ricardi 2400 (CONC); Purén, Cerro Mirador. 9-11-1919. Behn (CONC); Camino entre Termas de Manzanares y Lonquimay, km 40. 9-11-1960. Ricardi y Marticorena 5041/1431 (CONC); Alrededores de Allilonco, 750 m. 14-11-1963. Gleisner 191 (CONC); A orillas del río Lolco. 9-1-1977. Marticorena, Quezada y Rodríguez 1357 (CONC); Puerto Saavedra. 30-XII-1950. Aravena 25 (CONC); Volcán Llaima, 1100 m. II-1927. Werdermann 1283 (CONC); Lonquimay, 1020 m. 16-11-1921. Hollermayer 33 b (CONC); Nahuelbuta, Aguas Frías, 700 m. 6-XII-1953. Sparré y Smith 105 (CONC); Camburga. 27-11-1972. Montero 8635 (CONC); Villa Portales de Lonquimay. 30-1-1970. Montero 8331 (CONC); Nueva Imperial, Fundo San Antonio. 6-1-1979. Montero 11079 (CONC); Angol, camino a Los Alpes. 24-XII-1959. Montero 5927 (CONC); Termas de Río Blanco. 15-11-1936. Montero 2752 (CONC); Parque Nahuelbuta, 1000 m. 5-XII-1964. Montero 7007 (CONC); Cerro Nielol. 25-11-1936. Montero 2802 (CONC); Puerto Saavedra. Hollermayer 33 (CONC); Cherquenco. 4-1-1933. Montero 1112 (CONC); Volcán Villarrica, 1200 m. 21-11-1959. Montero 6074 (CONC).

X REGIÓN: Lago Calafquén. 1-1949. Brieva (CONC); Valdivia, Fundo Los Pinos. XII-1973. Schlegel 6501 (CONC); Camino entre Reyehueico y Neltume, km 4. 17-1-1976. Marticorena, Quezada y Rodríguez 621 (CONC); Frente al Lago Riñihue, entre Enco y Puerto Rucanahuel. 16-1-1976. Marticorena, Quezada y Rodríguez 566 (CONC); Llifén, Cerro Llifén, 23-11-1958. Marticorena y Furet 56 (CONC); Camino entre La Poza y Los Riscos. 20-1-1970. Weldt 363 (CONC); Valle del Licopulli, 300 m. 1-1958. Schlegel 1505 (CONC); Petrohué, Lago Todos los Santos, 24-11-1930. Vergara (CONC); Lago Puyehue 1-11-1954. Levi 1853 (CONC); Cordillera Pelada, cerros del Bolsón. 10-XII-1931. Gunckel 2828 (CONC); Ensenada, Lago Llanquihue, 21-1-1951. Pfister (CONC); Frutillar. 27-1-1941. Pfister (CONC).

XI REGIÓN: Coyhaique. 1-1955. Koeppen 39 (CONC); Cisne Medio-La Tapera. 20-11-1985. Stuessy *et al.* 7504 (CONC); Puerto Ibáñez, 200 m. 31-1-1962. Behn (CONC); Ñirehuao, El Gato. 15-1-1975. Montaldo (CONC); Camino de Coyhaique a Balmaceda. 10-XII-1954. Pfister (CONC); Coyhaique, inmediaciones de la Laguna Fenchik. 13-11-1959. Schlegel 2210 (CONC).

BIBLIOGRAFIA

- BOHLMANN, F. & ZDERO, C. 1979. Neue Sesquiterpene mit anormalen Kohlenstoffgerüst aus der Tribus Mutisieae. *Chem. Ber.* 112: 427-434.
- BOHLMANN, F., ZDERO, C. & LE VAN, N. 1979. Neue Geranyl-cumarin-Derivate und weitere Inhaltsstoffe aus der Tribus Mutisieae. *Phytochemistry* 18: 99-102.
- CABRERA, A.L. 1965. Revisión del género *Mutisia* (Compositae). *Opera Lilloana* 13: 1-211.
- CABRERA, A.L. 1977. Mutisieae. Systematic review. In Heywood, H., Harbone, J.B. & Turner, B.L. (Eds.). *The Biology and Chemistry of the Compositae*. Academic Press, London. Vol. II: 1039-1066.
- JANSEN, R.K. and PALMER, J.D. 1988. Phylogenetic implications of chloroplast DNA restriction site variation in the Mutisieae (Asteraceae). *Amer. J. Bot.* 75 (5): 753-766.
- MIYAKADO, M., OHNO, N. & YOSHIKAWA, H. 1978. Trichoclin, a new furocoumarin from *Trichocline incana*. *Phytochemistry* 17: 143-144.
- PARRA, O. & MARTICORENA, C. 1972. Granos de polen de plantas chilenas II Compositae-Mutisieae. *Gayana Bot.* 21: 1-107.
- ZDERO, C., BOHLMANN, F., KING, R. & ROBINSON, H. 1986. Further 5-methyl coumarins and other constituents from the subtribe Mutisiinae. *Phytochemistry* 25: 509-516.